



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO PAULO
CAMPUS DIADEMA



CAIQUE OLIVAN

**MODELAGEM DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE
POLUENTES ORGÂNICOS PRESENTES EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS**

DIADEMA

2019

CAIQUE OLIVAN

MODELAGEM DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE
POLUENTES ORGÂNICOS PRESENTES EM EFLUENTES
INDUSTRIAIS

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial
para obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, ao Instituto de
Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal
de São Paulo – Campus Diadema.

Orientador:

Prof. Dr. José Ermírio Ferreira de Moraes

DIADEMA

2019

Ficha Catalográfica

Olivan, Caique.
MODELAGEM DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE POLUENTES
ORGÂNICOS PRESENTES EM EFLUENTES INDUSTRIAIS / Caique Olivan
Diadema, 2019.
49 f.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia
Química...) -
Universidade Federal de São Paulo - Campus Diadema, 2015.

Orientador: José Ermírio Ferreira de Moraes

1. POA. 2. Fenton. 3. Acetaminofeno. 4. Simulação I. Título.

CDD 628.1683


CAIQUE OLIVAN


**MODELAGEM DO PROCESSO DE DEGRADAÇÃO DE
POLUENTES ORGÂNICOS PRESENTES EM
EFLUENTES INDUSTRIAIS**

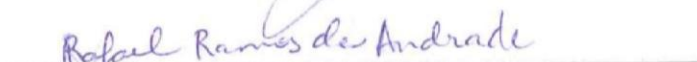
Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como exigência parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Química, ao Instituto de
Ciências Ambientais, Químicas e
Farmacêuticas da Universidade Federal
de São Paulo – Campus Diadema.

Aprovado em: 26/11/2019

BANCA EXAMINADORA


Prof. Dr. Jose Ermirio Ferreira de Moraes
Orientador


Prof. Dr. Rafael Mauricio Matricarde Falleiro


Prof. Dr. Rafael Ramos de Andrade

Diadema (SP)
2019

Dedicatória

“Agradeço a minha família pelo apoio incondicional em todos os
momentos de minha trajetória acadêmica.
Este trabalho é dedicado a eles.”

RESUMO

A emissão de poluentes orgânicos em meio aquático é uma questão emergente em tratamento de efluentes, devido ao potencial nocivo apresentado. Dentre estes destacam-se os poluentes da indústria farmacêutica, pois fármacos interagem fisiologicamente com seres vivos, com a possibilidade de gerar efeitos indesejados nos indivíduos expostos a estes. A remoção destes compostos por meio de processos de tratamento biológicos torna-se inviável devido a nocividade que tais compostos químicos podem apresentar aos microrganismos. Processos físico-químicos também são incapazes de trazer solução definitiva aos poluentes estudados. Assim, tem-se nos Processos Oxidativos Avançados (POA) a melhor solução tecnicamente disponível, devido a sua capacidade de degradar os compostos alvo. Estes fazem uso de radicais livres altamente reativos e pouco seletivos para promover a degradação do composto alvo em intermediários inócuos ou até a mineralização completa. O presente trabalho tem como objetivo estudar computacionalmente a degradação do fármaco acetaminofeno por meio do processo de Fenton. Para isso, fez-se uso de mecanismo reacional associado a dados cinéticos obtidos para o processo de Fenton e para a degradação do acetaminofeno, que é um fármaco de amplo consumo no Brasil e em vários países, sendo usado, no presente trabalho, como poluente modelo. Tais dados foram combinados de forma a gerar um modelo para a degradação do fármaco por meio do processo de Fenton. Determinou-se as equações para as taxas de reação. Com base nesses dados, efetuou-se os balanços de massa para todas as espécies químicas presentes no meio reacional. O modelo obtido foi simulado, em função do tempo de reação, em um reator batelada isotérmico, com volume constante, em diversas condições iniciais, com o uso do software Matlab[®]. Inicialmente, efetuou-se a simulação da degradação do fármaco fazendo-se uso das condições utilizadas por Reina et al. (2014). Verificou-se que houve necessidade de alterar os parâmetros temperatura e concentração do íon ferroso para obter condições adequadas a mineralização do acetaminofeno.

Palavras-chave: POA, Fenton, Acetaminofeno, Simulação.

ABSTRACT

Organic pollutants emission in aquatic environment is an emerging question in wastewater treatment, due to potential harm presented by them. Among these pollutants, those related to the pharmaceutical industry stand out, because pharmaceutical compounds interact physiologically with living beings, with the possibility of generating undesirable effects to exposed individuals. The removal of these compounds by means of biological treatment processes has no viability due to the toxicity which these compounds might present to microorganisms. Physicochemical processes are also unable to offer a final solution to the studied pollutants. Therefore, the Advanced Oxidation Processes (AOP) are the best technically solution available, due to its capacity to degrade the target compounds. They use highly reactive and poorly selective free radicals in order to promote degradation of the target compound into innocuous reaction intermediates or to complete mineralization. This work aims to study the acetaminophen degradation process computationally using Fenton's process. For this purpose, a reaction mechanism was used associated with kinetic data obtained for the Fenton process and for the degradation of acetaminophen, which is a widely used drug in Brazil and in several countries, being used in the present work as a model pollutant.. The data were combined to generate a model for drug degradation by the Fenton's process. Equations for reaction rates were determined. Based on these data, mass balances were performed for all chemical species present in the reaction medium. The obtained model was simulated, as a reaction time function, in a constant volume isothermal batch reactor under various initial conditions, using the Matlab® software. Initially, drug degradation was simulated using the conditions applied by Reina et al. (2014). It was determined that there was a need to change the temperature and concentration of the ferrous ion in order to obtain suitable conditions for acetaminophen mineralization.

Keywords: OAP, Fenton, Acetaminophen, Simulation.

Índice de Figuras

Figura 1: Possível rota para os medicamentos no meio aquático.	12
Figura 2: Molécula do acetaminofeno	13
Figura 3: Mecanismo de degradação proposto para o ibuprofeno.	16
Figura 4: Perfis das concentrações das espécies químicas envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 0,36 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 22^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).	24
Figura 5: Perfis das concentrações das espécies químicas envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 0,36 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).	25
Figura 6: Perfis das concentrações das espécies químicas envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).	28
Figura 7: Perfis das concentrações das espécies químicas Fe^{2+} e Fe^{3+} envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).	29
Figura 8: Perfis das concentrações do grupo de radicais R e do grupo de intermediários ACT1 na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).	29
Figura 9: Perfis das concentrações para o acetaminofeno e seus intermediários de degradação, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).	30
Figura 10: Perfil de concentração do Carbono Orgânico Total, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).	30

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. Tratamento de Efluentes Tradicional	3
2.1.1. Processos Biológicos Aeróbios e Anaeróbios.....	3
2.1.2. Processos Físico-Químicos	3
2.2. Variáveis de Operação e Controle em Processos de Tratamento de Efluentes	4
2.2.1. Temperatura	4
2.2.2. pH	4
2.2.3. Medidas do Teor de Carga Orgânica	5
2.2.3.1. Carbono Orgânico Total (COT).....	5
2.2.3.2. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	5
2.2.3.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)	6
2.2.4. Oxigênio Dissolvido (OD).....	7
2.2.5. Resíduos Sólidos	7
2.3. Processos Oxidativos Avançados (POA)	7
2.3.1. Processos Homogêneos	8
2.3.1.1. Fenton.....	8
2.3.1.2. Foto – Fenton.....	9
2.3.1.3. Fotoquímica do Peróxido de Hidrogênio	9
2.3.2. Processos Heterogêneos.....	10
2.3.2.1. Eletro-Fenton	10
2.3.2.2. Fotocatálise Heterogênea	11
2.4. Fármacos em Efluentes Industriais.....	12
2.4.1. Acetaminofeno	13
2.4.2. Ibuprofeno.....	15
2.5. Software Matlab	16

3. Métodos.....	18
4. Resultados e Discussão	20
5. Conclusão	32
6. Referências Bibliográficas	33
7. APÊNDICE – Código Para Simulação da Degradação do Acetaminofeno	38

1.Introdução

A Revolução Industrial foi um evento que gerou grande desenvolvimento tecnológico. Os processos de fabricação sofreram mudanças radicais, proporcionando a produção em larga escala e, principalmente, a possibilidade do surgimento de novos produtos que se tornaram de primeira necessidade. Apesar de sua importância, a indústria é responsável por parte considerável da contaminação ambiental. Tal fenômeno deve-se principalmente à ineficiência dos processos industriais, que geram efluentes indesejados (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014; SILVA, 2007; FREIRE et al., 2000).

Para o tratamento destes efluentes, aplicam-se, em larga escala, alguns processos químicos e biológicos. Os sistemas biológicos, em especial, são aqueles que apresentam menor custo de implementação e operação. Além de serem capazes de tratar grandes volumes. No entanto, para determinados poluentes, os processos biológicos têm se mostrado ineficientes ou mesmo incapazes de realizar sua remoção (KOSITZI et al., 2004; FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

Entre estes poluentes, encontram-se os chamados Poluentes Emergentes. Segundo Borrelly et al. (2012), estes são compostos químicos orgânicos utilizados na fabricação de produtos de uso diário. Devido ao grande volume produzido destes compostos, deve-se ponderar a respeito de sua interação com o ser humano e o meio ambiente, pois, em geral, essas moléculas têm como finalidade estimular resposta fisiológica no organismo de pessoas e animais (BORRELY et al., 2012).

Em corpos receptores, estes poluentes estão presentes em reduzidas concentrações, sendo baixo o risco de toxicidade aguda. No entanto, os efeitos para a saúde humana a longo prazo ainda são desconhecidos. Além disso, estes contaminantes podem interferir na fauna presente nos mananciais, causando efeitos adversos, como declínio populacional e desequilíbrios na teia trófica (VAZ, 2018).

Neste cenário, as indústrias têm buscado a melhoria de seus processos de tratamento de efluentes, de maneira a torná-los mais eficientes. Assim, os Processos Oxidativos Avançados (POA) apresentam-se como uma alternativa de grande potencial para a degradação de poluentes recalcitrantes. Tais processos se baseiam no uso de radicais altamente oxidantes e pouco seletivos capazes de levar a maior

parte dos poluentes à mineralização, ou seja, convertê-los em CO_2 e H_2O . Caso a mineralização não seja possível, pode-se ainda buscar a degradação do poluente alvo em compostos de baixo ou nenhum potencial ofensivo. Entre os POA, dá-se destaque ao processo de Fenton (BRITO; SILVA, 2012; PERETTI, 2008).

Em estudos anteriores, pesquisadores como Luna et al. (2013), Méndez-Arriaga; Esplugas; Giménez (2010) e Reina et al. (2015) buscaram elucidar as possibilidades de degradação de fármacos de uso comum por meio dos POA. No presente trabalho, tem-se por objetivo simular computacionalmente a degradação do fármaco acetaminofeno via processo de Fenton por meio do software Matlab[®], em um reator batelada isotérmico, com volume constante. Fez-se uso do mecanismo proposto para este processo, juntamente com dados cinéticos e leis de velocidade.

2. Revisão Bibliográfica

Nesta seção, tem-se por objetivo apresentar os conceitos necessários para a compreensão do trabalho. Busca-se contextualizar a aplicação de processos oxidativos avançados no tratamento de efluentes, parâmetros de controle e demonstrar as principais vantagens e desvantagens de cada metodologia de tratamento e como estas podem se complementar. Ademais, introduz-se o software Matlab® utilizado para a simulação do processo de degradação, assim como alguns dos poluentes farmacêuticos mais comuns, como o acetaminofeno e o ibuprofeno.

2.1. Tratamento de Efluentes Tradicional

Os tratamentos de efluentes domésticos e industriais normalmente são realizados por processos biológicos aeróbios, processos biológicos anaeróbios e por processos físico-químicos.

2.1.1. Processos Biológicos Aeróbios e Anaeróbios

Os processos aeróbios são aqueles efetuados por bactérias heterotróficas, ou seja, aquelas que atuam melhor ou preferencialmente em meio aerado. Enquanto processos anaeróbios são aqueles executados em meio desaerado por bactérias autotróficas. Nestes processos, a presença de oxigênio é tóxica (BITTENCOURT; PAULA, 2014).

2.1.2. Processos Físico-Químicos

De maneira geral, os processos físico-químicos em tratamento de efluentes são aqueles que auxiliam na aglomeração e precipitação de sólidos indesejáveis. Nesta categoria, também estão incluídos os processos que levam a flutuação das substâncias indesejadas, como a flotação. Existem ainda outras formas de tratamento físico-químico, como o tratamento por membranas (RIBEIRO, 2018), porém o aprofundamento neste tópico foge ao escopo deste trabalho.

2.2. Variáveis de Operação e Controle em Processos de Tratamento de Efluentes

Todo processo deve ser operado com base em parâmetros que determinam se este está cumprindo seus objetivos e se possíveis ações de controle estão obtendo sucesso. Devido à importância destas grandezas, esta seção será dedicada a apresentação dos parâmetros utilizados em tratamento de efluentes.

2.2.1. Temperatura

A temperatura é um fator importante no tratamento de efluentes devido a sua ação sobre a velocidade das reações químicas e componentes biológicos utilizados no processo (TCHOBANOGLOUS et al., 2016). A importância deste fator aumenta quando se utiliza dados experimentais de velocidade de reação para o ajuste de parâmetros cinéticos. Visto que tais informações apresentam validade somente na temperatura em que foram obtidas. Ademais, há necessidade de controle da temperatura para lançamento do efluente. No Brasil, esta deve ser inferior a 40°C e não deve gerar aumento na temperatura do corpo receptor superior a 3°C na zona de mistura (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

2.2.2. pH

O pH é um fator essencial para a medição da qualidade de um efluente aquoso, devido sua ação sobre componentes biológicos. O descarte de efluentes industriais com pH muito básico ($\text{pH} > 9$) ou ácido ($\text{pH} < 5$) é proibida pela legislação federal, devido a nocividade destes efluentes aos mananciais (FERREIRA FILHO; CHUI, 2006; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011). Valores muito baixos de pH impossibilitam o tratamento do efluente por meios biológicos, devido a nocividade que apresentam aos microrganismos. Portanto, o controle do pH é imprescindível em qualquer processo de tratamento de efluentes.

2.2.3. Medidas do Teor de Carga Orgânica

Os compostos orgânicos são aqueles baseados em carbono e que podem ser constituídos também de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, entre outros elementos. Em efluentes domésticos e industriais, observa-se uma grande variedade de poluentes orgânicos. Assim, para a quantificação do teor de carga orgânica presente em efluentes, utilizam-se parâmetros, destacando-se: a Demanda Química de Oxigênio (DQO), a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO) e o teor de Carbono Orgânico Total (COT) (TCHOBANOGLIOUS et al., 2016).

2.2.3.1. Carbono Orgânico Total (COT)

O carbono orgânico total (COT) consiste na quantificação da concentração total de substâncias orgânicas presentes no efluente. As principais frações do COT são o carbono orgânico dissolvido (COD) e o carbono orgânico purgável (COPu) (BISUTTI; HILKE; RAESSLER, 2004). Segundo Bisutti, Hilke e Raessler (2004), o COD é toda forma de carbono orgânico ligada covalentemente. O COPu é a matéria orgânica que pode ser removida por arraste de gases. O COT pode ser considerado a soma dessas duas frações.

2.2.3.2. Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)

Segundo Nuvolari et al. (2012), a demanda bioquímica de oxigênio (DBO) é a quantidade de oxigênio necessária aos microrganismos na estabilização da matéria orgânica em decomposição, sob condições aeróbias. Assim, estabelece-se uma relação diretamente proporcional entre a demanda bioquímica de oxigênio e a quantidade de matéria orgânica presente no efluente.

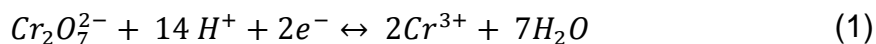
O teste mais utilizado para a determinação da demanda bioquímica de oxigênio é a DBO 5, 20. Segundo Derisio (1992), conforme citado por Valente, Padilha e Silva (1997), a DBO 5, 20 é um teste padrão realizado a uma temperatura constante de 20°C e durante um período de incubação também fixo, 5 dias. A legislação federal utiliza a DBO 5, 20 como parâmetro para lançamento de efluentes em corpos d'água. Determina-se que o poluidor deverá remover no mínimo 60% da DBO (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011).

Verifica-se que se trata de um parâmetro capaz de medir a quantidade de matéria orgânica biodegradável presente no efluente. Portanto, a DBO não traz valores globais sobre a presença de matéria orgânica no efluente, pois não abrange a matéria orgânica refratária.

2.2.3.3. Demanda Química de Oxigênio (DQO)

Devido as especificidades da DBO citadas anteriormente, faz-se necessário o uso de um parâmetro mais abrangente para medição da matéria orgânica. Para isto, utiliza-se a demanda química de oxigênio (DQO). Esta tem por objetivo realizar a determinação indireta do teor de matéria orgânica presente na água por meio medição do consumo de oxigênio na degradação dos compostos orgânicos presentes (NUVOLARI et al., 2012).

Para a determinação da DQO efetua-se o teste de oxidação química, comumente realizado com o uso de dicromato, conforme a(1. Como condições reacionais, utiliza-se a temperatura de 150°C e meio ácido. Previamente à realização das análises de DQO, uma curva de calibração é construída, utilizando-se soluções aquosas de uma determinada substância orgânica padrão, normalmente o biftalato de potássio, com concentrações conhecidas. O dicromato consumido nas análises pode ser então relacionado com a quantidade estequiométrica teórica de O₂ necessária para oxidar a substância orgânica padrão, obtendo-se a curva de calibração de DQO, normalmente expressa em mgO₂ por litro (VALENTE, PADILHA e SILVA, 1997).



O valor obtido para a DQO tende a ser maior que aquele da DBO. Tal fato ocorre pois toda a matéria orgânica é oxidável pela via química, enquanto somente a parte biodegradável pode ser consumida pela via biológica. Além disso, determinadas substâncias orgânicas são tóxicas aos microrganismos que efetuam o processo de degradação, como é o caso dos antibióticos, por exemplo.

2.2.4. Oxigênio Dissolvido (OD)

Trata-se de um dos principais indicadores da qualidade do efluente, pois a presença de oxigênio é essencial para a vida aquática. Além disso, sua ausência torna o efluente anaeróbio, levando a efeitos adversos, como mal cheiro, devido a ação de bactérias anaeróbias, por exemplo (BITTENCOURT; PAULA, 2014).

2.2.5. Resíduos Sólidos

Trata-se de um parâmetro de grande relevância, pois a presença de resíduos sólidos em água gera aumento da turbidez, reduzindo a entrada de luz no meio, e diminuição do oxigênio dissolvido (Nuvolari et al., 2012). Os resíduos sólidos são divididos em categorias, estão a seguir aquelas de maior relevância:

- **Sólidos Fixos Totais:** trata-se dos resíduos sólidos restantes após a evaporação do líquido. Para a determinação deste, realiza-se um ensaio em que uma pequena alíquota da solução é pesada, evaporada em banho-maria e, posteriormente, tem sua massa aferida. Com base nas massas e no volume inicial calcula-se o teor de sólidos (HEM., 1985).
- **Sólidos Voláteis Totais:** trata-se do resíduo que volatiliza durante o processo de secagem (Nuvolari et al., 2012).
- **Sólidos Totais:** trata-se da soma das frações citadas anteriormente (Nuvolari et al., 2012).

2.3. Processos Oxidativos Avançados (POA)

Os POA são uma alternativa aos tratamentos convencionais de efluentes. Apresentam a característica de oxidar o poluente alvo, transformando-o em outras substâncias (derivados de degradação). Além disso, dependendo das condições operacionais, o poluente pode ser completamente mineralizado. Se os derivados de degradação gerados forem inócuos, o efluente resultante pode ser tratado por processos convencionais. Possibilitando a integração de processos oxidativos avançados e convencionais, reduzindo o custo operacional. (BRITO; SILVA, 2012; PERALTA-ZAMORA et al., 1998; KUNZ et al., 2002).

Os processos oxidativos avançados são divididos em diversos tipos como Fenton, foto-Fenton, eletro-Fenton, entre outros. Porém, todos estes utilizam o mesmo princípio, a geração de radicais livres. Estes são espécies altamente reativas e pouco seletivas, capazes de oxidar uma grande variedade de poluentes orgânicos. Os radicais livres gerados promovem uma série de reações químicas em cadeia, produzindo diversos produtos de degradação. Dentre estes radicais livres, destaca-se o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) (BUXTON et al., 1988; SAFARZADEH-AMIRI; BOLTON; CATER, 1997).

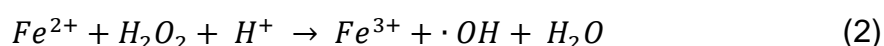
Uma das principais vantagens da utilização dos POA consiste na degradação do poluente alvo. Nos processos físico-químicos, o composto tóxico é retirado do efluente, sendo transferido para uma outra fase que necessita de disposição final. No entanto, os POA possuem como desvantagens a possibilidade de custos elevados e a formação de subprodutos de reação indesejáveis (FIOREZE; SANTOS; SCHMACHTENBERG, 2014).

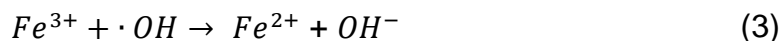
Entre os processos oxidativos avançados, há àqueles que fazem uso da decomposição do peróxido de hidrogênio para geração do radical hidroxila. Sendo subdivididos em processos homogêneos, aqueles em que todos os participantes encontram-se em fase líquida, e heterogêneos em que há uso de catalisadores sólidos.

2.3.1. Processos Homogêneos

2.3.1.1. Fenton

O processo de Fenton baseia-se na Equação (2) (chamada reação de Fenton), que consiste na produção de radicais hidroxila ($\cdot\text{OH}$) por meio da reação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com o íon ferroso (Fe^{2+}), gerando também o íon férrico (Fe^{3+}). Porém, os íons Fe^{3+} podem também reagir com os radicais hidroxila formados, conforme a Equação(3, atuando como agentes sequestradores de radicais livres, inibindo o processo de degradação do poluente alvo (NOGUEIRA et al., 2007).





Adicionalmente, tem-se o pH como uma importante variável para o processo. Segundo NOGUEIRA et al.(2007), a influência do pH na eficiência de degradação de compostos orgânicos foi avaliada em diversos trabalhos sendo observado que uma estreita faixa de pH, entre 2,5 e 3,0, proporciona uma máxima eficiência de degradação (apud Pignatello, 1992).

2.3.1.2. Foto – Fenton

O processo de Foto-Fenton é baseado em Fenton, contando com o uso de radiação UV. Podem-se utilizar três faixas de radiação UVA ($\lambda = 315-400$ nm), UVB ($\lambda = 285-315$ nm) e UVC ($\lambda < 285$ nm), sendo que há influência do comprimento de onda utilizado na degradação obtida (BRILLAS; SIRÉS; OTURAN, 2009).

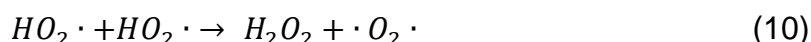
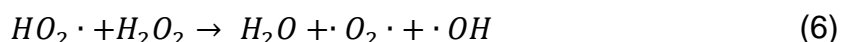
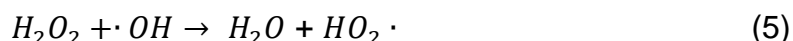
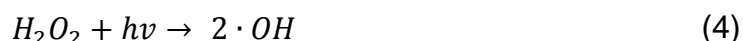
Possui como principal vantagem em relação ao processo de Fenton, o aumento da velocidade de degradação do poluente alvo, conforme observado pioneiramente por Pignatello (1992). Assim o uso da radiação UV se justifica pelo ganho de eficiência. Apresenta como desvantagens a necessidade de controle da transparência óptica do efluente, dada a necessidade de fácil penetração da luz no fluido. O aumento da turbidez reduz a eficiência do processo, pois parte da radiação fica retida nas partículas presentes (KAMMRADT, 2004). Além disso, o uso de radiação traz custo extra.

2.3.1.3. Fotoquímica do Peróxido de Hidrogênio

A escolha do comprimento de onda é um fator importante, pois este exerce grande influência na eficiência do processo. Se a absorvidade do peróxido de hidrogênio for baixa na região do espectro escolhida, será observada uma menor eficiência no processo de degradação. Usualmente, faz-se uso de lâmpadas de vapor de mercúrio de pressão baixa ou média, porém a absorvidade do peróxido de hidrogênio é baixa nesta região do espectro. Pode-se adotar como alternativa o uso de lâmpadas de mercúrio dopadas com xenônio que emitem na faixa entre 210 e 240

nm. Com isso, aumenta-se a eficiência do uso de reagentes, pois o peróxido de hidrogênio apresenta absorvibilidade máxima em 220 nm, porém as despesas com o processo aumentam devido ao custo das lâmpadas de mercúrio dopadas com xenônio (MELO et al., 2009 apud Domènech et al., 2001; MELO et al., 2009).

O mecanismo mais aceito para a decomposição eletromagnética do peróxido de hidrogênio é o proposto por Haber-Weiss. Este mecanismo sugere que os radicais hidroxila são formados pela quebra homolítica da ligação presente entre os dois átomos de oxigênio na molécula do peróxido de hidrogênio. O mecanismo de Haber-Weiss pode ser visto integralmente nas Equações de (4 a (10). A Equação (4 é o início do processo. As Equações (5 e(6 consistem na etapa de propagação e, por fim, as Equações 8, 9 e (10) são a terminação do processo (OPPENLÄNDER, 2003).



2.3.2. Processos Heterogêneos

2.3.2.1. Eletro-Fenton

O processo eletro-Fenton é baseado no processo de Fenton. No entanto, no sistema eletro-Fenton não há adição direta de peróxido de hidrogênio ao meio. Em vez disso, há sua geração por uso de oxigênio em reação eletroquímica realizada em meio ácido, conforme a Equação (11 (LIU et al., 2007). Também, ocorre a regeneração do ferro (III) que volta a ser ferro (II), conforme a Equação (12 (SIRÉS et al., 2008).

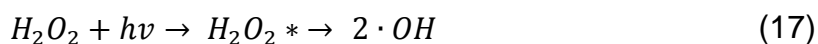
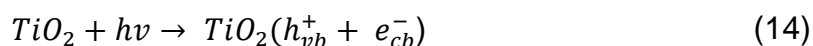


Entre as vantagens apresentadas pelo processo de eletro-Fenton estão a ausência de necessidade de ajustar a concentração de peróxido de hidrogênio, que pode ser um fator problemático, visto que altas concentrações deste composto podem reduzir a eficiência do processo devido a reação apresentada na Equação (13) (LIU et al., 2007; QIU et al., 2015).



2.3.2.2. Fotocatálise Heterogênea

Trata-se de um processo baseado na oxidação fotoquímica do poluente por meio de semicondutor ativado por radiação UV. Em geral, utiliza-se o TiO_2 devido a sua alta estabilidade, fotoatividade e custo relativamente baixo (TEDDER; POHLAND, 1993). Neste processo, a radiação UV gera a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando um par elétron lacuna. Nas Equações de (14 a (17, tem-se um mecanismo proposto (OPPENLÄNDER, 2003).



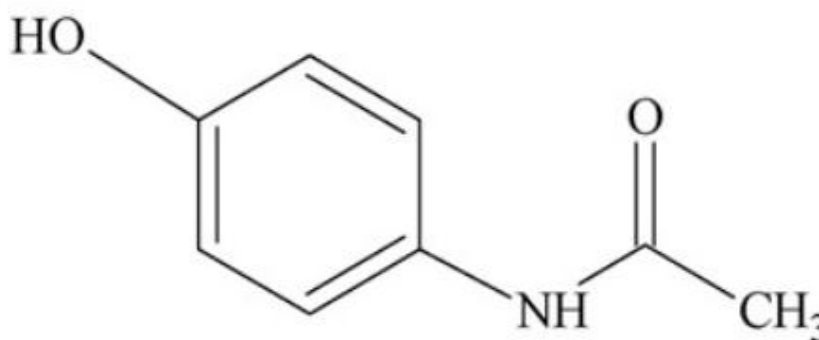
Na Equação (15), observa-se a geração de radicais hidroxila por meio da oxidação de moléculas de água previamente adsorvidas na superfície do TiO_2 (mecanismo indireto). A Equação (16) expressa o mecanismo de oxidação direta de moléculas por meio da lacuna fotogerada. Apesar de ambas as reações ocorrerem,

via biótica, a degradação geralmente leva a subprodutos indesejados. Pela via abiótica, o processo pode ocorrer por meio de hidrólise ou fotólise (CARVALHO, 2016). Dentre os diversos poluentes da indústria farmacêutica, pode-se destacar o acetaminofeno e o ibuprofeno, devido ao uso em larga escala destes fármacos.

2.4.1. Acetaminofeno

Comercializado sob o nome de paracetamol, o acetaminofeno (Figura 2) é um derivado sintético do p-aminofenol. Trata-se analgésico e antipirético com boa eficácia para o tratamento de dores de intensidade leve até moderada. Exerce intenso efeito antipirético. Adicionalmente, desempenha leve ação anti-inflamatória. Em adultos, pode ser utilizado até quatro vezes ao dia (LÜLLMANN; MOHR; HEIN, 2017; HE, 2011). Trata-se de um fármaco de venda liberada, sendo encontrado para consumo final em diversas formas, como drágeas, xarope e comprimidos (SEBBEN et al., 2010). Essas características tornam o fármaco de uso comum a nível mundial. Em 2015, o sistema público de saúde britânico gastou 87 milhões de libras com acetaminofeno para o tratamento de condições variadas em seus pacientes (TONUSSI, 2017).

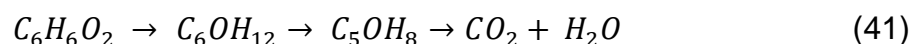
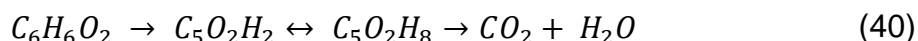
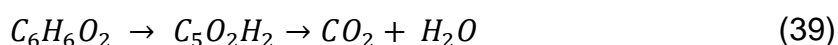
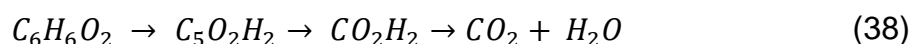
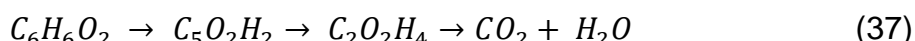
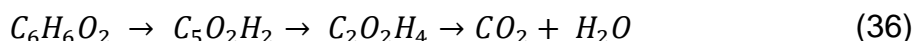
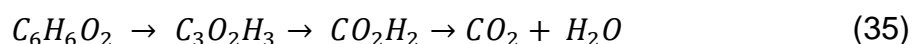
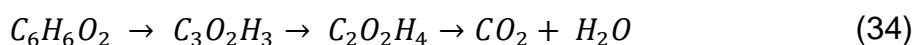
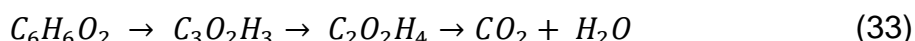
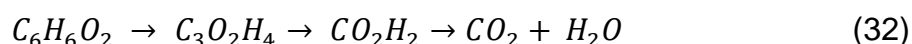
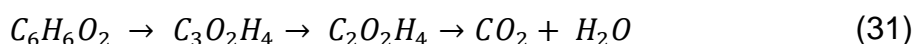
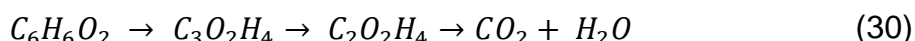
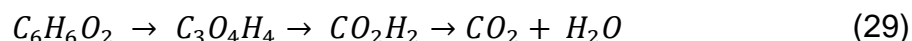
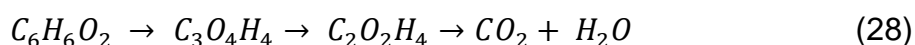
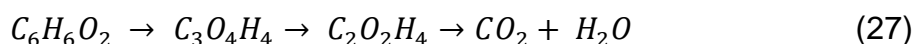
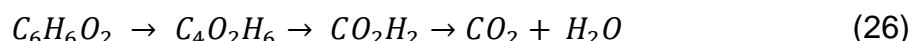
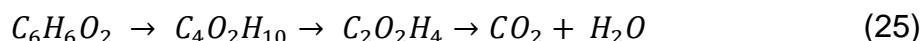
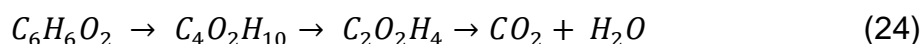
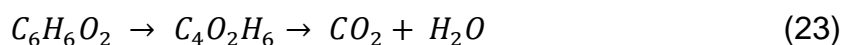
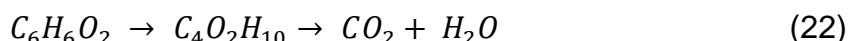
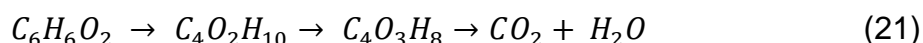
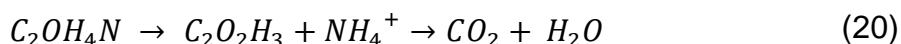
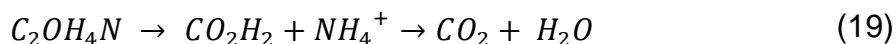
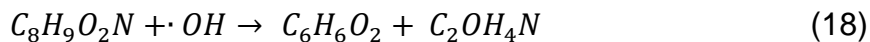
Figura 2: Molécula do acetaminofeno



Fonte: TROVÓ; MELO; NOGUEIRA, (2008)

Assim, torna-se esperada a presença do acetaminofeno como poluente em corpos d'água em ampla distribuição geográfica. Estudos detectaram o fármaco em corpos d'água no Brasil (CAMPANHA et al., 2014) e Taiwan (LIN; YU; LIN, 2008), por exemplo. Portanto, trata-se de um fármaco cujo estudo da degradação por meio de processos oxidativos avançados é de considerável importância. Para este processo,

tem-se a proposição de rotas de degradação. Apresenta-se, como exemplo, aquela desenvolvida por Luna et al. (2013) (Equações (18) (41)).



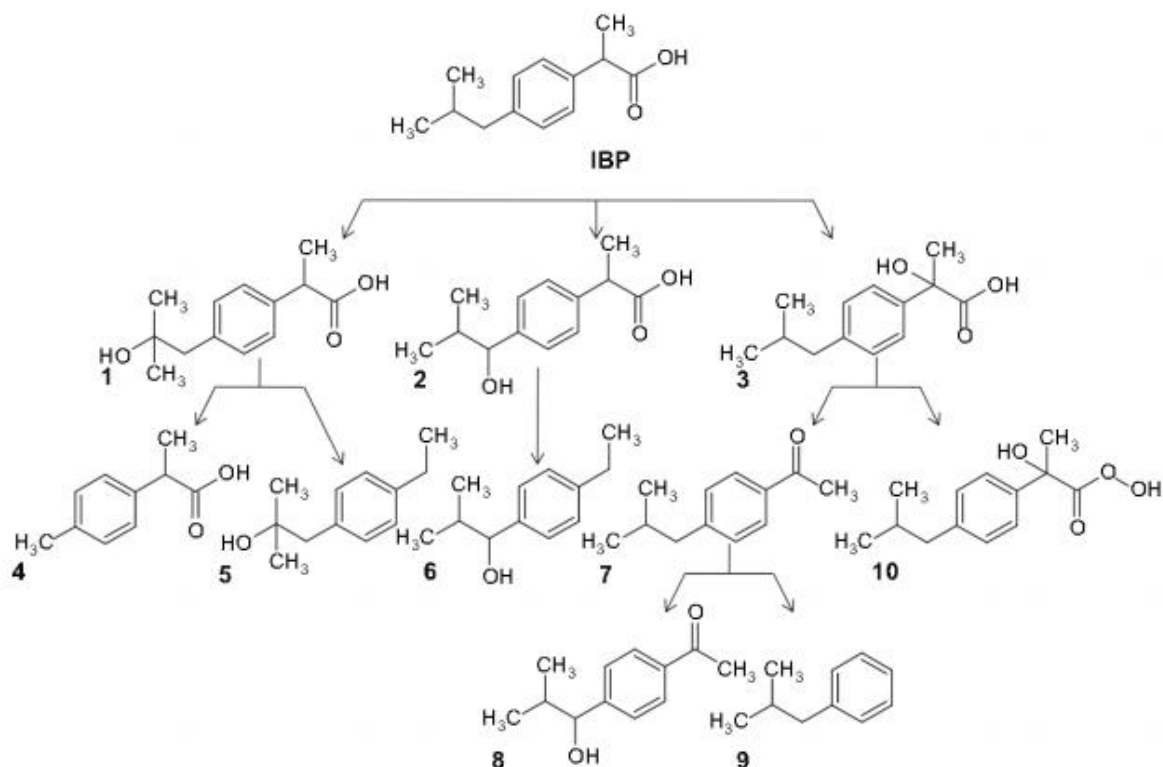
2.4.2. Ibuprofeno

O ibuprofeno é uma droga anti-inflamatória não esteroide com propriedades analgésicas e antipiréticas. Trata-se de uma das drogas mais seguras de sua classe, sendo a mais comumente usada e prescrita. Seu uso é recomendado para dor leve relacionada a cefaleia, processos inflamatórios na coluna vertebral e cólicas menstruais (U.S. NATIONAL LIBRARY OF SCIENCE, 2019).

Desta forma, o ibuprofeno apresenta posição de destaque entre os poluentes medicamentosos encontrados em corpos d'água. Dados obtidos por Jux (2002) sugerem que há um fluxo estável de diversas drogas, entre elas o ibuprofeno, no meio aquático alemão, ou seja, há presença constante destas nos corpos hídricos estudados. Pesquisas realizadas nos Estados Unidos (FOCAZIO et al., 2008), Canadá (KLEYWEGT et al., 2011) e em 23 países europeus (LOOS et al., 2010) detectaram o ibuprofeno em corpos d'água nos respectivos países. Segundo estudo realizado por Boxall et al. (2014), o ibuprofeno apresenta risco ao ecossistema aquático em 49,5% dos rios da Inglaterra e País de Gales.

Um mecanismo de degradação para este poluente foi proposto por Méndez-arriaga, Esplugas e Giménez (2010) (Figura 3). Neste estudo, não houve redução do carbono orgânico total, evidenciando a dificuldade de se atingir a mineralização do ibuprofeno e a necessidade de se estudar o processo em seu atual estágio de desenvolvimento, considerando as propriedades dos intermediários formados.

Figura 3: Mecanismo de degradação proposto para o ibuprofeno.



Fonte: MÉNDEZ-ARRIAGA; ESPLUGAS; GIMÉNEZ, (2010).

2.5. Software Matlab

Os softwares computacionais são de grande importância na engenharia devido às diferentes possibilidades que trazem consigo. Entre os principais programas computacionais utilizados na área, destaca-se o Matlab®. Este é um software de cálculo numérico com grande número de aplicações em ciência e engenharia. Trata-se de uma ferramenta útil para a resolução de problemas com base matemática, sendo capaz de operar com matrizes, vetores e geração de gráficos, por exemplo (DIAS et al., 2019).

Dentre as aplicações do Matlab® tem-se como destaque a simulação de sistema dinâmicos. Tais sistemas são geralmente descritos por modelos matemáticos compostos por equações diferenciais e um conjunto de variáveis. O software calcula e exibe os estados do sistema em diversos momentos, produzindo, ao fim, um panorama detalhado do sistema estudado (MATHWORKS, 2019).

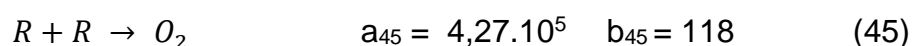
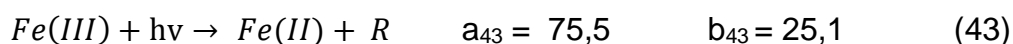
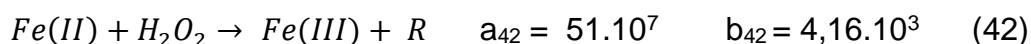
A simulação apresenta como principais vantagens a obtenção de dados sobre um sistema sem a necessidade de construir e operar um protótipo. Além disso, para casos em que um único protótipo não seria suficiente para explorar todas as opções para o projeto, o uso da simulação tem importância vital para a economia de recursos. Por fim, o uso de uma ferramenta computacional é capaz de tornar os projetos mais seguros e confiáveis (MATHEWORKS, 2019).

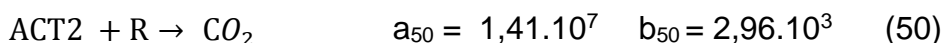
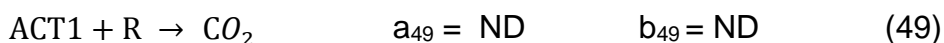
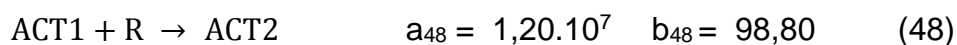
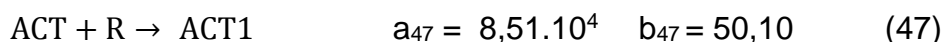
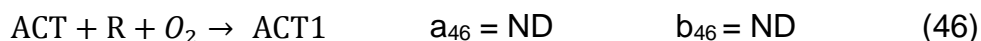
3. Métodos

Executou-se, primeiramente, a pesquisa em artigos científicos para a determinação dos poluentes a serem estudados. Para isso, utilizou-se bancos de dados acessíveis por meio do Portal de Periódicos CAPES/MEC. Entre estes, encontram-se o Scientific Eletronic Library Online (SciELO), Science Direct e American Chemical Society. Nesta primeira etapa, identificou-se os compostos farmacêuticos que não são degradados por tratamentos convencionais. Posteriormente, selecionou-se aqueles poluentes com dados suficientes para a simulação do processo de degradação.

Por fim, realizou-se a escolha entre os poluentes cujos dados estavam disponíveis com o objetivo de selecionar os de maior interesse para a realização do presente trabalho. Um dos critérios utilizados foi a conformidade do fármaco com a linha de pesquisa do Laboratório de Engenharia e Controle Ambiental (LENCA) da UNIFESP. Além disso, buscou-se poluentes cujo estudo ainda tenha boas condições de desenvolvimento, evitando-se aqueles cujas possibilidades de pesquisa já foram amplamente exploradas. Para a realização das simulações computacionais fez-se uso do software Matlab® e da sua função ode45, que é uma rotina para a resolução de equações diferenciais ordinárias. Dessa maneira, pode-se realizar o estudo completo da cinética de degradação dos fármacos em diversas condições iniciais. Também foi possível plotar os gráficos e gerar tabelas de dados para o melhor entendimento da dinâmica do processo.

As reações consideradas foram propostas por Reina et al. (2014), pode ser visto nas Equações 42 a 50. Este foi desenvolvido para facilitar a estudo da degradação do acetaminofeno em reator batelada com os efeitos de variação da temperatura. Assim, em vez das constantes cinéticas, tem-se os parâmetros da Equação de Arrhenius (Equação (51)), descritos como a_i e b_i , para o cálculo das constantes cinéticas de acordo com a temperatura.





$$k = a \cdot e^{\frac{-b}{T}} \quad (51)$$

Para este modelo, houve necessidade do cálculo das constantes cinéticas na temperatura estudada. Utilizou-se as equações químicas do modelo proposto, porém substituiu-se a Equação 43 por uma reação característica do método de Fenton.

Efetuiu-se os balanços mássicos fazendo-se uso das leis de velocidade, considerando um reator batelada isotérmico com volume constante. Dessa forma, foi obtido um sistema de equações diferenciais ordinárias que foram utilizadas para simular o comportamento dinâmico do sistema. Durante as simulações, foram avaliados os efeitos das variações nas concentrações iniciais do poluente modelo, dos reagentes e do tempo de reação, em relação ao desempenho do processo estudado.

4. Resultados e Discussão

No modelo adotado, foram utilizadas as reações e parâmetros cinéticos propostos por Reina et al. (2014) (Equações de 42 a 50). No entanto, por tratar-se de um modelo de degradação com uso do método de foto-Fenton, houve a necessidade de substituir a reação fotoquímica por uma reação característica do modelo de Fenton (Equação 53). Selecionou-se as temperaturas de 22°C e 30°C para estudo. Efetuou-se a escolha com base na disponibilidade de dados experimentais, especificamente a reações que pudessem ser utilizadas no modelo. Ademais, considerou-se os valores apropriados por tratar-se de temperaturas consideradas ambiente e, portanto, evitar-se-ia a utilização de controle térmico de forma intensiva. A reação selecionada foi proposta por Duesterberg e Mylon (2008), conforme citado por QIU et al., 2015, para temperatura de 22°C. Para a temperatura de 30°C, a reação em questão foi proposta por Kang, Lee e Yoon (2002). Para fins de simplificação, todos os radicais foram nomeados como R. Outrossim, desconsiderou-se o íon H^+ no sistema em questão, visto que a consideração deste requereria o uso de um modelo mais robusto com reações envolvendo este, a fim de evitar resultados irrealistas relativos a esta espécie química. Ademais, as reações para as quais os dados não estavam disponíveis foram desconsideradas na modelagem.

Por meio da Equação 51 efetuou-se o cálculo dos parâmetros cinéticos para as reações de 52 e 54 a 60.

Tabela 1: Modelo proposto para a degradação do acetaminofeno.

Reações químicas	Constantes de velocidade (k) (mmol ⁻¹ L min ⁻¹)		Número da Equação
	T = 22°C	T = 30°C	
$Fe(II) + H_2O_2 \rightarrow Fe(III) + R$	$k_1 = 1,14 \cdot 10^1$	$k_1 = 2,77 \cdot 10^1$	(52)
$Fe(III) + H_2O_2 \rightarrow Fe(II) + R$	$k_2 = 1,20 \cdot 10^{-4}$	$k_2 = 7,20 \cdot 10^{-4}$	(53)
$R + H_2O_2 \rightarrow O_2$	$k_3 = ND$	$k_3 = ND$	(54)
$R + R \rightarrow O_2$	$k_4 = 2,86 \cdot 10^6$	$k_4 = 2,89 \cdot 10^6$	(55)
$ACT + R + O_2 \rightarrow ACTX_1$	$k_5 = ND$	$k_5 = ND$	(56)
$ACT + R \rightarrow ACTX_1$	$k_6 = 7,21 \cdot 10^4$	$k_6 = 7,18 \cdot 10^4$	(57)
$ACTX_1 + R \rightarrow ACTX_2$	$k_7 = 8,59 \cdot 10^6$	$k_7 = 8,66 \cdot 10^6$	(58)
$ACTX_1 + R \rightarrow CO_2$	$k_8 = ND$	$k_8 = ND$	(59)
$ACTX_2 + R \rightarrow CO_2$	$k_9 = 1,95 \cdot 10^3$	$k_9 = 2,53 \cdot 10^3$	(60)

Sendo que:

ND = Informação não disponível.

As taxas de reação do processo foram calculadas com base nas Equações de 61 a 69:

$$r_1 = k_1 \cdot [Fe^{2+}] \cdot [H_2O_2] \quad (61)$$

$$r_2 = k_2 \cdot [Fe^{3+}] \cdot [R] \quad (62)$$

$$r_3 = k_3 \cdot [R] \cdot [H_2O_2] \quad (63)$$

$$r_4 = k_4 \cdot [R] \cdot [R] \quad (64)$$

$$r_5 = k_5 \cdot [ACT] \cdot [R] \cdot [O_2] \quad (65)$$

$$r_6 = k_6 \cdot [ACT] \cdot [R] \quad (66)$$

$$r_7 = k_7 \cdot [ACTX_1] \cdot [R] \quad (67)$$

$$r_8 = k_8 \cdot [ACTX_1] \cdot [R] \quad (68)$$

$$r_9 = k_9 \cdot [ACTX_2] \cdot [R] \quad (69)$$

Com base nas taxas de reação do processo, efetuou-se os balanços de massa (Equações de 70 a 79). Visto que haveria necessidade de efetuar considerações relacionadas as concentrações de oxigênio na superfície e seio do fluido, considerar a constante de difusão da espécie química variando com a temperatura e sabendo-se que o oxigênio não atua como reagente em reações válidas do sistema proposto, para fins de simplificação do processo, a difusão da espécie química O_2 foi desconsiderada.

$$\frac{d[Fe^{2+}]}{dt} = r_2 - r_1 \quad (70)$$

$$\frac{d[Fe^{3+}]}{dt} = r_1 - r_2 \quad (71)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -r_3 \quad (72)$$

$$\frac{d[R]}{dt} = r_1 + r_2 - r_3 - r_4 - r_5 - r_6 - r_7 - r_8 - r_9 \quad (73)$$

$$\frac{d[ACT]}{dt} = -r_5 - r_6 \quad (74)$$

$$\frac{d[ACTX_1]}{dt} = r_5 + r_6 - r_7 - r_8 \quad (75)$$

$$\frac{d[ACTX_2]}{dt} = r_7 - r_9 \quad (76)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = r_2 + g_1 \cdot r_3 + g_2 \cdot r_4 - c \cdot r_5 \quad (77)$$

$$\frac{d[CO_2]}{dt} = r_8 + r_9 \quad (78)$$

Efetuu-se as simulações do comportamento dinâmico do sistema para a temperatura de 22°C nas condições utilizadas por Reina et al. (2014), descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Condições iniciais 1 e temperatura de 22°C.

ACT (mmol L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mmol L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)	O ₂ (mmol L ⁻¹)
8,330	0,360	35,500	0,230

Utilizou-se inicialmente o pacote computacional ode45 do Matlab® para simular o sistema dinâmico em questão. No entanto, verificou-se haver dificuldade para atingir os resultados finais, sendo que, por vezes, não foi possível concluir a simulação. Assim, determinou-se que haveria necessidade de seleccionar outro pacote computacional. Selecionou-se o ode23, por meio deste método, tornou-se possível resolver o sistema de EDOs resultante, de forma a determinar o perfil de concentração de cada espécie com o tempo. Adotou-se como tempo para a simulação 300 minutos,

pois o experimento realizado originalmente por Reina et al. (2014) demandou tempo de processo de 120 minutos. Por este fazer uso do processo de foto-Fenton, houve a necessidade de adotar um tempo de reação maior. O algoritmo utilizado para a simulação encontra-se no Apêndice

Por meio da Figura 4, verifica-se os perfis obtidos. Observa-se que o processo de degradação é pouco acentuado, visto não haver variação considerável das concentrações das espécies químicas. Pode-se confirmar as observações por meio da Tabela 3.

Figura 4: Perfis das concentrações das espécies químicas envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 0,36 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 22^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).

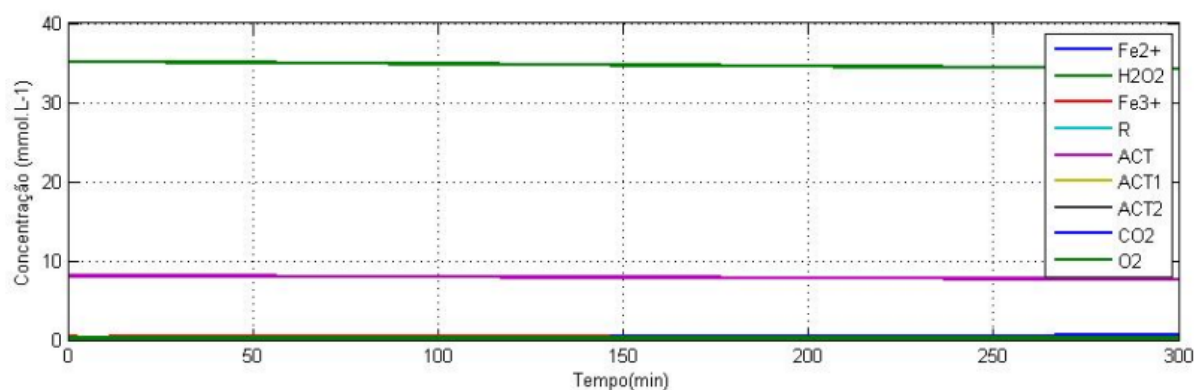
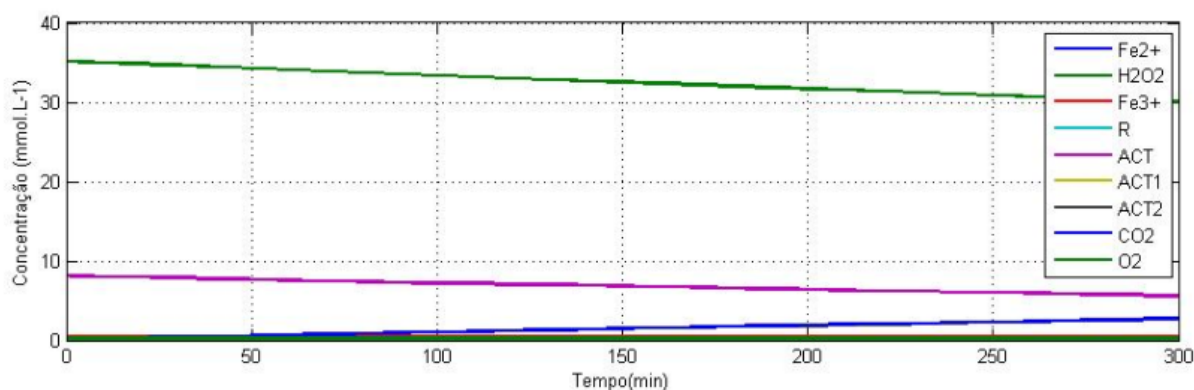


Tabela 3: Comparativo entre concentrações finais e iniciais para as condições iniciais 1 e temperatura de 22°C .

Espécie Química	t = 0 min mmol.L ⁻¹	t = 300 min mmol.L ⁻¹
Fe ²⁺	$3,60 \cdot 10^{-1}$	$3,79 \cdot 10^{-6}$
H ₂ O ₂	$3,55 \cdot 10^1$	$3,42 \cdot 10^1$
Fe ³⁺	$0,00 \cdot 10^0$	$3,60 \cdot 10^{-1}$
R	$0,00 \cdot 10^0$	$2,66 \cdot 10^{-9}$
ACT	$8,33 \cdot 10^0$	$7,67 \cdot 10^0$
ACT1	$0,00 \cdot 10^0$	$6,49 \cdot 10^{-2}$
ACT2	$0,00 \cdot 10^0$	$5,96 \cdot 10^{-1}$
CO ₂	$0,00 \cdot 10^0$	$5,97 \cdot 10^{-1}$
O ₂	$2,30 \cdot 10^{-1}$	$2,30 \cdot 10^{-1}$

Observa-se que houve degradação parcial do acetaminofeno (7,94%), porém este percentual é insuficiente para determinar o êxito do processo, visto a presença de grande parcela do acetaminofeno no sistema (92,06%). Ademais, verifica-se que, em termos práticos, a mineralização é pouco significativa, pois o Carbono Orgânico Total ao final do processo representa 99,99% do carbono orgânico presente no tempo zero. Assim, tem-se que as condições aplicadas pelo autor não podem ser utilizadas para este processo. Desta forma, variou-se o parâmetro temperatura com o objetivo de verificar se os resultados obtidos seriam melhores. Este foi alterado de 22°C para 30°C. Os perfis de concentração obtidos são aqueles vistos na Figura 5.

Figura 5: Perfis das concentrações das espécies químicas envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 0,36 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).



Constata-se visualmente que os perfis de concentração são diversos daqueles obtidos para a primeira simulação. Verifica-se por meio dos perfis obtidos o consumo de reagentes e a formação de produtos, pois há consumo de peróxido de hidrogênio e acetaminofeno e a formação de dióxido de carbono. O comportamento observado pode ser confirmado por meio da Tabela 4, que faz o comparativo entre as concentrações finais para a condição inicial 1 nas temperaturas de 22°C e 30°C.

Tabela 4: Comparativo entre as concentrações finais para a condição inicial 1 nas temperaturas de 22°C e 30°C.

Espécie Química	T = 22°C	T = 30°C	Variação
	mmol.L ⁻¹	mmol.L ⁻¹	(Percentual)
Fe ²⁺	3,79.10 ⁻⁶	9,36.10 ⁻⁶	146,93%
H ₂ O ₂	3,42.10 ¹	3,01.10 ¹	-12,16%
Fe ³⁺	3,60.10 ⁻¹	3,60.10 ⁻¹	0,00%
R	2,66.10 ⁻⁹	1,91.10 ⁻⁸	618,75%
ACT	7,67.10 ⁰	5,61.10 ⁰	-26,90%
ACT1	6,49.10 ⁻²	4,69.10 ⁻²	-27,79%
ACT2	5,96.10 ⁻¹	2,66.10 ⁰	345,86%
CO ₂	5,97.10 ⁻¹	2,70.10 ⁰	351,43%
O ₂	2,30.10 ⁻¹	2,30.10 ⁻¹	0,06%

Verifica-se o maior consumo das espécies químicas peróxido de hidrogênio e acetaminofeno. Concomitantemente, há maior concentração final da espécie química dióxido de carbono e do grupo de intermediários ACT2. Desta forma, tem-se evidências do aumento da velocidade de reação de maneira diretamente proporcional ao aumento da temperatura. Este comportamento pode ser confirmado por meio do estudo da variação das constantes de velocidade com a temperatura. Este encontra-se na Tabela 5. Nesta, verifica-se que todas as constantes de velocidade tem variação nula ou diretamente proporcional a temperatura. Trata-se de um comportamento esperado, dadas as características da Equação de Arrhenius (Equação 51). A caracterização do fenômeno por meio desta traz a variação diretamente proporcional como única possibilidade matematicamente possível.

Tabela 5: Comparativo entre as constantes cinéticas a 22°C e 30°C.

Constantes de velocidade	22°C (mmol ⁻¹ L min ⁻¹)	30°C (mmol ⁻¹ L min ⁻¹)	Variação com a Temperatura
k ₁	1,14.10 ¹	2,77.10 ¹	58,84%
k ₂	1,20. 10 ⁻⁴	7,20.10 ⁻⁴	83,33%
k ₃	ND	ND	ND
k ₄	2,86.10 ⁶	2,89.10 ⁶	1,04%
k ₅	ND	ND	ND
k ₆	7,21.10 ⁴	7,18.10 ⁴	-0,48%
k ₇	8,59.10 ⁶	8,66.10 ⁶	0,81%
k ₈	ND	ND	ND
k ₉	1,95.10 ³	2,53.10 ³	22,92%

Apesar da melhoria observada, verifica-se que a alteração na temperatura não foi suficiente para garantir o desempenho necessário ao processo. Assim, alterou-se a concentração de catalisador (Fe²⁺). Gerando o segundo conjunto de condições iniciais, cujas concentrações encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6: Condição inicial 2 e temperatura de 30°C.

ACT (mmol L ⁻¹)	Fe ²⁺ (mmol L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mmol L ⁻¹)	O ₂ (mmol L ⁻¹)
8,330	5,000	35,500	0,230

Por meio da Figura 6 verifica-se que sob as condições utilizadas o processo apresenta sucesso no que se refere a degradação do acetaminofeno. Verifica-se que há consumo dos reagentes peróxido de hidrogênio e acetaminofeno e formação acentuada de dióxido de carbono. Pode-se observar também que há formação e consumo do grupo de intermediários ACT2. Além disso, verifica-se que o tempo necessário para a execução do processo foi reduzido para 200 minutos, 33,33% a menos que o tempo estimado inicialmente. Por meio da Tabela 7, verifica-se o comparativo entre os as concentrações iniciais e finais.

Figura 6: Perfis das concentrações das espécies químicas envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ([ACT]⁰ = 8,33 mmol L⁻¹; [Fe²⁺]⁰ = 5,00 mmol L⁻¹; [H₂O₂]⁰ = 35,5 mmol L⁻¹ e [O₂]⁰ = 0,23 mmol L⁻¹; T = 30°C, pH = 2,8).

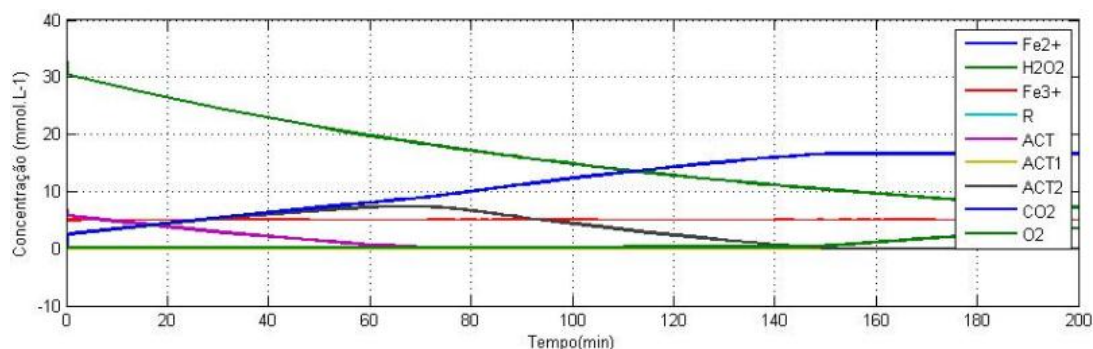


Tabela 7: Comparativo entre concentrações finais e iniciais para o conjunto de condições 2 e temperatura de 30°C.

Espécie Química	t = 0 min mmol.L ⁻¹	t = 200 min mmol.L ⁻¹
Fe ²⁺	5,00.10 ⁰	1,30.10 ⁻⁴
H ₂ O ₂	3,55.10 ¹	7,22.10 ⁰
Fe ³⁺	0,00.10 ⁰	5,00.10 ⁰
R	0,00.10 ⁰	1,34.10 ⁻⁴
ACT	8,33.10 ⁰	1,01.10 ⁻⁴⁷
ACT1	0,00.10 ⁰	3,54.10 ⁻⁵⁰
ACT2	0,00.10 ⁰	-1,13.10 ⁻¹⁰
CO ₂	0,00.10 ⁰	1,67.10 ¹
O ₂	2,30.10 ¹	3,51.10 ⁰

Por das Figuras 5 e 6, verifica-se os perfis de concentração apresentados pelas espécies de menor concentração. Por meio da Figura 5, verifica-se os perfis de concentração para as espécies Fe²⁺ e Fe³⁺. Tem-se a rápida inversão das concentrações das espécies. Trata-se de um perfil esperado, visto que a constante cinética da Equação 52 a (1,14.10¹mmol⁻¹ L min⁻¹) é superior àquela da Equação 53 (1,20. 10⁻⁴ mmol⁻¹ L min⁻¹) a 22°C. Assim, toda formação do íon Fe²⁺ é instantaneamente compensada pela conversão deste íon em Fe³⁺.

Por meio da Figura 6, verifica-se os perfis de concentração do grupo de radicais e do grupo de intermediários ACT1. Em relação ao intermediário ACT1, verifica-se

que este é de fácil degradação, visto que há pouco acúmulo deste no sistema. Adicionalmente, observa-se que há consumo quase instantâneo dos radicais formados, padrão esperado visto a alta reatividade e pouca seletividade destes, principalmente em relação ao radical hidroxila, principal espécie constituinte do grupo genérico R, que representa todos os radicais reativos presentes no meio reacional.

Figura 7: Perfis das concentrações das espécies químicas Fe^{2+} e Fe^{3+} envolvidas na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).

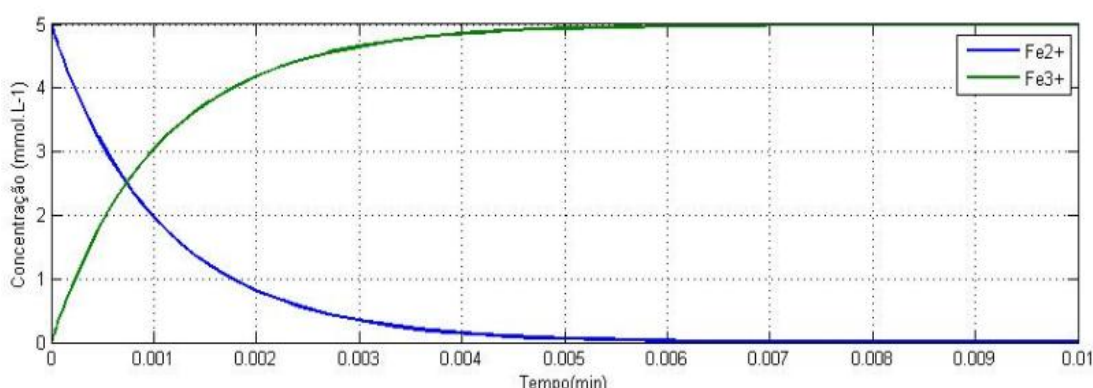
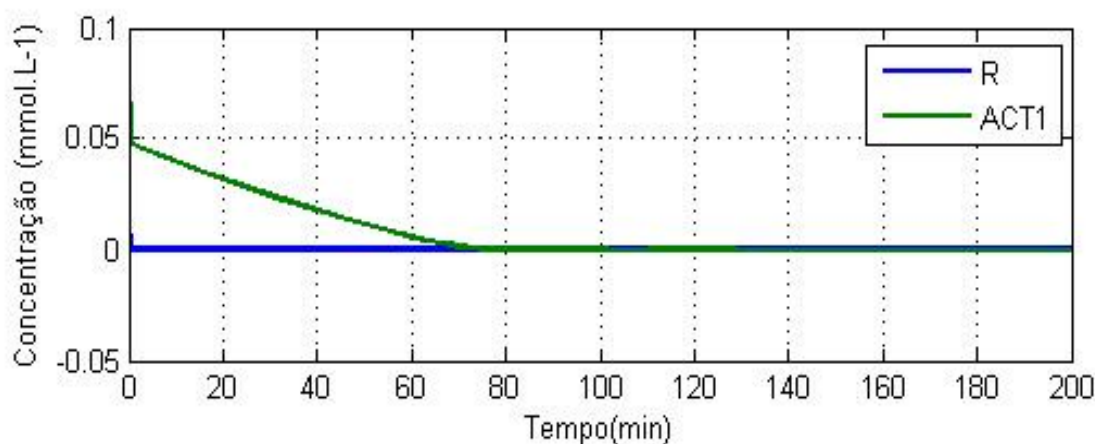


Figura 8: Perfis das concentrações do grupo de radicais R e do grupo de intermediários ACT1 na degradação do acetaminofeno, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).



Com os dados apresentados na Tabela 7, verifica-se que a degradação do acetaminofeno aproxima-se da totalidade (99,99%). Constata-se que há baixa concentração dos derivados ACT1 e ACT2. Assim, mesmo tratando-se de grupos genéricos, verifica-se que a degradação é suficiente para considerar que o efluente é inócuo e portanto, a mineralização completa foi atingida.

Desta forma, buscou-se estudar o perfil de degradação do acetaminofeno e seus intermediários. Verifica-se por meio da Figura 9 que a degradação do acetaminofeno aproxima-se do fim por volta do tempo de reação $t = 5$ minutos. Ao longo do processo, não há concentrações consideráveis de ACT1. Portanto, pode-se considerá-lo um poluente de fácil degradação. Caso oposto ao ACT2, observa-se que este é mais resistente ao processo de degradação. Tal persistência é evidenciada por meio do teor de Carbono Orgânico Total que apresenta perfil de concentração idêntico ao ACT2 a partir de $t = 5$ min. Tem-se o perfil de concentração do TOC na Figura 10.

Figura 9: Perfis das concentração para o acetaminofeno e seus intermediários de degradação, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).

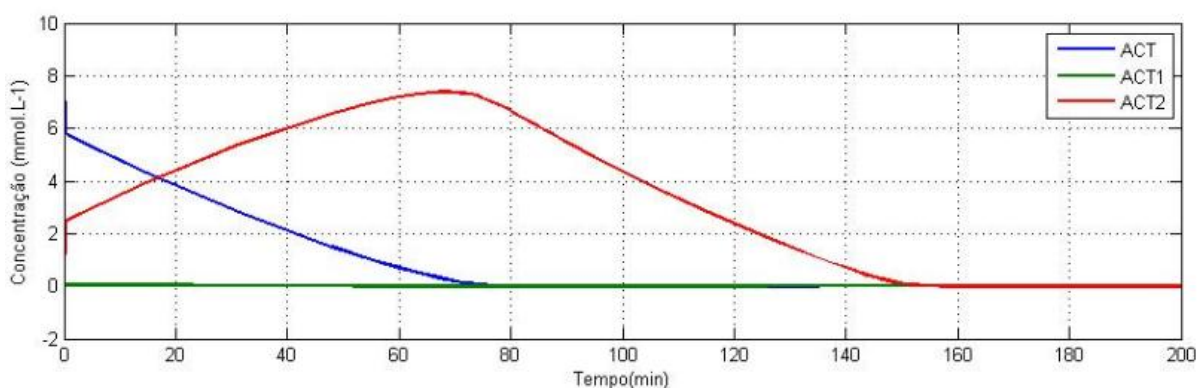
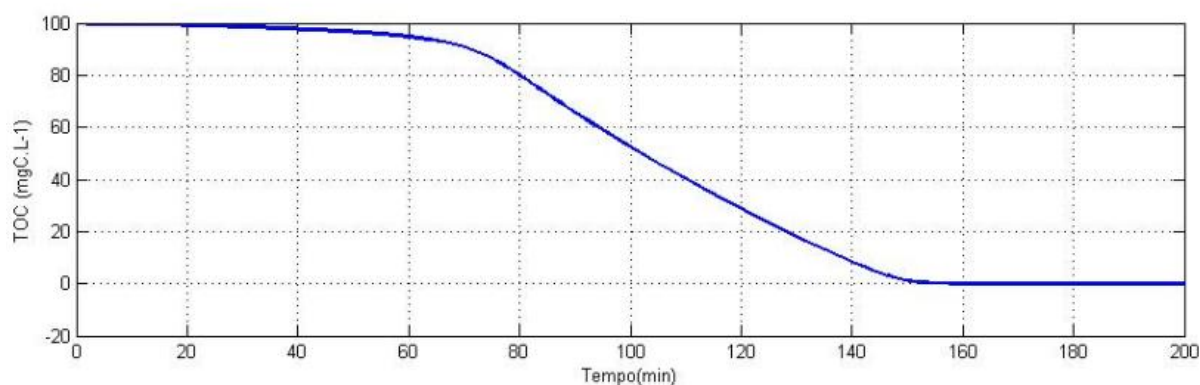


Figura 10: Perfil de concentração do Carbono Orgânico Total, via processo Fenton, em um reator batelada isotérmico ($[ACT]^0 = 8,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $[Fe^{2+}]^0 = 5,00 \text{ mmol L}^{-1}$; $[H_2O_2]^0 = 35,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e $[O_2]^0 = 0,23 \text{ mmol L}^{-1}$; $T = 30^\circ\text{C}$, $pH = 2,8$).



Por meio da Figura 8, verifica-se que o tempo empregado para a degradação do acetaminofeno é eficaz para a degradação do carbono orgânico presente no sistema. O experimento realizado por Reina et al. (2014) necessitou de tempo de

degradação de cento e vinte minutos, a temperatura de 35°C, para atingir o estado estacionário. Sabe-se que o método de foto-Fenton apresenta maior eficiência que o método de Fenton. Ademais, o uso de temperatura superior àquela utilizada na presente simulação tem como efeito esperado aumentar a reduzir o tempo de degradação do processo. Consequentemente, havia expectativa que o presente modelo apresentasse tempo de reação superior àquele verificado por Reina et al. (2014), de tal forma que os resultados apresentados indicam tratar-se de um modelo que, neste aspecto, reproduz o sistema reacional de maneira realista.

5. Conclusão

No presente trabalho, analisou-se os Processos Oxidativos Avançados em suas várias formas com o objetivo de determinar qual destes seria de maior interesse para estudo. Com base neste conhecimento, determinou-se que o processo de Fenton seria o mais apropriado, visto que este apresenta eficiência na mineralização dos compostos orgânicos em condições experimentais mais simples e baratas do que aquelas requeridas por outros Processos Oxidativos Avançados similares.

Verificou-se que a adaptação do modelo proposto por Reina et al. (2014) para a degradação do acetaminofeno foi parcialmente bem sucedida, uma vez que o modelo, adotado neste trabalho, mostrou-se capaz de apresentar perfis de concentração realistas nas as condições consideradas. Com o objetivo de obter melhorias na proposta apresentada, sugere-se, em trabalhos futuros, a criação de um modelo mais robusto, com a utilização de um maior número de reações e espécies químicas, de forma a tornar o modelo mais consistente. Ademais, sugere-se o cálculo dos parâmetros para a equação de Arrhenius para a Equação 53, visando possibilitar a aplicação das equações em outras temperaturas.

6. Referências Bibliográficas

- AMÉRICO, Juliana Heloisa Pinê et al. Fármacos em Uma Estação de Tratamento de Esgoto na Região Centro-Oeste do Brasil e os Riscos aos Recursos Hídricos. **Revista Brasileira de Recursos Hídricos**, Ilha Solteira, v. 17, n. 3, p.61-67, set. 2012.
- BISOGNIN, Ramiro Pereira; WOLFF, Delmira Beatriz; CARISSIMI, Elvis. Revisão sobre fármacos no ambiente. **Revista Dae**, [s.l.], v. 66, n. 210, p.78-95, 2018. Editora Cubo Multimídia. <http://dx.doi.org/10.4322/dae.2018.009>.
- BISUTTI, Isabella; HILKE, Ines; RAESSLER, Michael. Determination of total organic carbon – an overview of current methods. **Trac Trends In Analytical Chemistry**, [s.l.], v. 23, n. 10-11, p.716-726, nov. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2004.09.003>.
- BITTENCOURT, Claudia; PAULA, Maria Aparecida Silva de. **Tratamento de Água e Efluentes**. São Paulo: Saraiva, 2014.
- BORRELY, Sueli Ivone et al. Contaminação das águas por resíduos de medicamentos: ênfase ao cloridrato de fluoxetina. **O Mundo da Saúde**, São Paulo, v. 36, n. 4, p.556-563, set. 2012.
- BOXALL, A.b.a. et al. Exploiting monitoring data in environmental exposure modelling and risk assessment of pharmaceuticals. **Environment International**, [s.l.], v. 73, p.176-185, dez. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2014.07.018>.
- BRILLAS, Enric; SIRÉS, Ignasi; OTURAN, Mehmet A.. Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry. **Chemical Reviews**, [s.l.], v. 109, n. 12, p.6570-6631, 9 dez. 2009. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/cr900136g>.
- BRITO, Núbia Natália de; SILVA, Victor Borges Marinho. PROCESSO OXIDATIVO AVANÇADO E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica de Engenharia Civil**, Goiânia, v. 1, n. 3, p.36-47, abr. 2012. Disponível em: <<https://www.revistas.ufg.br/reec/article/download/17000/10840/>>. Acesso em: 28 maio 2019.
- BUXTON, George V. et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl Degradation of radicals (.OH/O-.) in aqueous solution. **Journal Of Physical And Chemical Reference Data**. Desconhecida, p. 513-886. abr. 1988.
- CAMPANHA, Mariele B. et al. A 3-year study on occurrence of emerging contaminants in an urban stream of São Paulo State of Southeast Brazil. **Environmental Science And Pollution Research**, [s.l.], v. 22, n. 10, p.7936-7947, 18 dez. 2014. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-014-3929-x>.
- CARVALHO, Joyce Ferreira de. **DEGRADAÇÃO DA AMOXICILINA EM EFLUENTES SIMULADOS DA INDÚSTRIA FARMACÊUTICA VIA PROCESSOS OXIDATIVOS**

AVANÇADOS. 2016. 102 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia da Sustentabilidade, Universidade Federal de São Paulo, Diadema, 2016.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 430, de 2011. Brasília, 2011.

DIAS, Nuno et al. **Aplicações de MATLAB em Engenharia.** Disponível em: <https://paginas.fe.up.pt/~projfeup/submit_13_14/uploads/relat_1MIEEC07_1.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019.

DUESTERBERG, C.k.; MYLON, S.e.. PH Effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton's Reagent. **Environ. Sci. Technol.** Washington, Dc, p. 8522-8527. set. 2008.

FERREIRA FILHO, Eloy Alves; CHUI, Queenie Siu Hang. Qualidade de medições e neutralização de efluentes alcalinos com dióxido de carbono. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [s.l.], v. 11, n. 2, p.169-174, jun. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522006000200010>.

IOREZE, Mariele; SANTOS, Eliane Pereira dos; SCHMACHTENBERG, Natana. PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, [s.l.], v. 18, n. 1, p.79-91, 7 abr. 2014. Universidad Federal de Santa Maria. <http://dx.doi.org/10.5902/2236117010662>.

FOCAZIO, Michael J. et al. A national reconnaissance for pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — II) Untreated drinking water sources. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 402, n. 2-3, p.201-216, 1 set. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.02.021>.

FREIRE, Renato Sanches et al. Novas tendências para o tratamento de resíduos industriais contendo espécies organocloradas. **Química Nova**, [s.l.], v. 23, n. 4, p.504-511, ago. 2000. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422000000400013>. DERISIO, J.C. *Introdução ao controle de poluição ambiental*. São Paulo: Cetesb, 1992, 210 p

GHISELLI, Gislaine; JARDIM, Wilson F.. INTERFERENTES ENDÓCRINOS NO AMBIENTE. **Química Nova**, Campinas, v. 30, n. 3, p.695-706, fev. 07.

HABER, Fritz; WEISS, Joseph. The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. **Proceedings Of The Royal Society Of London. Series A - Mathematical And Physical Sciences**, [s.l.], v. 147, n. 861, p.332-351, 15 nov. 1934. The Royal Society. <http://dx.doi.org/10.1098/rspa.1934.0221>.

HE, Yue-ying. Protective effects of 2,4-dihydroxybenzophenone against acetaminophen-induced hepatotoxicity in mice. **World Journal Of Gastroenterology**, [s.l.], v. 17, n. 21, p.2663-2666, 2011. Baishideng Publishing Group Inc.. <http://dx.doi.org/10.3748/wjg.v17.i21.2663>.

HEM., John D.. **Study and Interpretation of the Chemical Characteristics of Natural Water.** Alexandria: U.s. Geological Survey, 1985. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/wsp/wsp2254/pdf/wsp2254a.pdf>>. Acesso em: 27 maio 2019.

JUX, Ulrich. Detection of pharmaceutical contaminations of river, pond, and tapwater from Cologne Germany and surroundings. **J. Hyg. Environ. Health.** Colônia, p. 393-398. fev. 2002.

KAMMRADT, Patricia Bastos. **REMOÇÃO DE COR DE EFLUENTES DE TINTURARIAS INDUSTRIAIS ATRAVÉS DE PROCESSO DE OXIDAÇÃO AVANÇADA.** 2004. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pós-graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

KLEYWEGT, Sonya et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada — Occurrence and treatment efficiency. **Science Of The Total Environment**, [s.l.], v. 409, n. 8, p.1481-1488, mar. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.01.010>.

KOSITZI, M. et al. Solar photocatalytic treatment of synthetic municipal wastewater. **Water Research**, [s.l.], v. 38, n. 5, p.1147-1154, mar. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2003.11.024>.

KUNZ, Airton et al. NOVAS TENDÊNCIAS NO TRATAMENTO DE EFLUENTES TÊXTEIS. **Química Nova**, Desconhecida, v. 25, n. 1, p.71-82, Não é um mês valido! 2002. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol25No1_78_13.pdf>. Acesso em: 28 maio 2019.

LIN, Angela Yu-chen; YU, Tsung-hsien; LIN, Cheng-fang. Pharmaceutical contamination in residential, industrial, and agricultural waste streams: Risk to aqueous environments in Taiwan. **Chemosphere**, [s.l.], v. 74, n. 1, p.131-141, dez. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.08.027>.

LIU, H. et al. Kinetic modeling of electro-Fenton reaction in aqueous solution. **Water Research**, [s.l.], v. 41, n. 5, p.1161-1167, mar. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2006.12.006>.

LÜLLMANN, Heinz; MOHR, Klaus; HEIN, Lutz. **Farmacologia: Texto e Atlas.** Florianópolis: Artmed, 2017.

MATHWORKS. **Simulación de Sistemas Dinámicos.** Disponível em: <<https://www.mathworks.com/discovery/dynamic-systems.html>>. Acesso em: 28 maio 2019.

MELO, Silene Alessandra Santos et al. Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados. **Química Nova**, [s.l.], v. 32, n. 1, p.188-197, 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422009000100034>.

MÉNDEZ-ARRIAGA, Fabiola; ESPLUGAS, Santiago; GIMÉNEZ, Jaime. Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by photo-Fenton. **Water Research**, [s.l.], v. 44, n. 2, p.589-595, jan. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2009.07.009>.

NOGUEIRA, Raquel F. Pupo et al. Fundamentos e aplicações ambientais dos processos fenton e foto-fenton. **Química Nova**, [s.l.], v. 30, n. 2, p.400-408, abr. 2007. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422007000200030>.

NUVOLARI, Ariovaldo et al. **Esgoto Sanitário**: coleta, transporte, tratamento e reúso agrícola. São Paulo: Blucher, 2012.

OPPENLÄNDER, Thomas. **Photochemical Purification of Water and Air**. Weinheim: Wiley-vch, 2003.

PERALTA-ZAMORA, Patricio et al. Evaluation of ZnO, TiO₂ and supported ZnO on the photoassisted remediation of black liquor, cellulose and textile mill effluents. **Chemosphere**, [s.l.], v. 36, n. 9, p.2119-2133, abr. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535\(97\)10074-1](http://dx.doi.org/10.1016/s0045-6535(97)10074-1).

PERETTI, Marcelo Trevizan. **Projeto ótimo de sistemas de reatores para tratamento fotoquímico de efluentes industriais**. 2008. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008. doi:10.11606/D.3.2008.tde-13082008-140302. Acesso em: 2019-06-01.

QIANG, Zhimin. Electrochemical generation of hydrogen peroxide from dissolved oxygen in acidic solutions. **Water Research**. Newark, p. 85-94. abr. 2001.

QIU, Shan et al. Kinetic Modeling of the Electro-Fenton Process: Quantification of Reactive Oxygen Species Generation. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 176, p.51-58, set. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.103>.

REINA, A. Cabrera et al. Effects of environmental variables on the photo-Fenton plant design. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 237, p.469-477, fev. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.046>.

REINA, A. Cabrera et al. Modelling the photo-Fenton oxidation of the pharmaceutical paracetamol in water including the effect of photon absorption (VRPA). **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 166-167, p.295-301, maio 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.11.023>.

RIBEIRO, Katia (Comp.). **TRATAMENTO FÍSICO-QUÍMICO**. Diadema: Unifesp, 2018. 69 slides, color.

RICHARDSON, Mervyn L.; BOWRON, Judith M.. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. **J. Pharm. Pharmacol.** Londres, p. 1-12. jan. 1985.

SAFARZADEH-AMIRI, Ali; BOLTON, James R.; CATER, Stephen R.. Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water. **Water Research**, [s.l.], v. 31, n. 4, p.787-798, abr. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354\(96\)00373-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0043-1354(96)00373-9).

SEBBEN, Viviane Cristina et al. Validação de metodologia analítica e estudo de estabilidade para quantificação sérica de paracetamol. **Jornal Brasileiro de Patologia e Medicina Laboratorial**, [s.l.], v. 46, n. 2, p.143-148, abr. 2010. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1676-24442010000200012>.

SILVA, Lisiane Perez. **Modificação e imobilização de TiO₂ visando a degradação de compostos orgânicos poluentes via o processo de fotocatalise heterogênea**. 2007. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado Química Analítica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007

SIRÉS, Ignasi et al. Efficient removal of triphenylmethane dyes from aqueous medium by in situ electrogenerated Fenton's reagent at carbon-felt cathode. **Chemosphere**, [s.l.], v. 72, n. 4, p.592-600, jun. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.03.010>.

TCHOBANOGLIOUS, George et al. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Porto Alegre: Emgh Editora Limitada, 2016.

TEDDER, D. William; POHLAND, Frederick G.. **Emerging Technologies in Hazardous Waste Managent 8**. New York: Kluwer Academic Publishers, 1993.

TONUSSI, Carlos Rogério. **Paracetamol – amplamente utilizado e praticamente ineficaz**. Disponível em: <<http://farmaco.ufsc.br/2017/08/14/paracetamol-amplamente-utilizado-e-praticamente-ineficaz/>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

TROVÓ, Alam Gustavo; MELO, Silene Alessandra Santos; NOGUEIRA, Raquel Fernandes Pupo. Photodegradation of the pharmaceuticals amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-Fenton process—Application to sewage treatment plant effluent. **Journal Of Photochemistry And Photobiology A: Chemistry**, [s.l.], v. 198, n. 2-3, p.215-220, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.03.011>.

U.S. NATIONAL LIBRARY OF SCIENCE. **Ibuprofen**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/3672>>. Acesso em: 31 maio 2019.

VALENTE, José Pedro Serra; PADILHA, Pedro Magalhães; SILVA, Assunta Maria Marques. Oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO) como parâmetros de poluição no ribeirão Lavapés/Botucatu - SP. **Eclética Química**, [s.l.], v. 22, p.49-66, 1997. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-46701997000100005>.

7.APÊNDICE – Código Para Simulação da Degradação do Acetaminofeno

```
clear all;
close all;
clc;
```

```
tspan=[0 300]; %Período de tempo estudado 1 (minutos)
%tspan=[0 200]; %Período de tempo estudado 2 (minutos)
```

```
y0=[0.36 35.5 0 0 8.33 0 0 0 0.23];%Conjunto de condições iniciais 1.
%y0=[5 35.5 0 0 8.33 0 0 0 0.23];%Conjunto de condições iniciais 2.
```

```
[t,y]=ode23s(@ysdot,tspan,y0);%Realiza a integração do sistema de
equações diferenciais segundo o vetor tspan.
```

```
subplot(2,1,1) % Cria uma figura dividida em dois gráficos.
plot(t,y(:,1),t,y(:,2),t,y(:,3),t,y(:,4),t,y(:,5),t,y(:,6),t,y(:,7),t,y(:,8),t,y(:,9),'linewidth',
1.5)%Efetua a plotagem de todas as espécies químicas consideradas no
sistema.
%plot(t,y(:,4),t,y(:,6),'linewidth',1.5)%Efetua a plotagem de espécies químicas
de menor concentração (R e ACT1).
%plot(t,y(:,1),t,y(:,3),'linewidth',1.5)%Efetua a plotagem de espécies químicas
de menor concentração (Fe2+ e Fe3+).
%plot(t,y(:,5),t,y(:,6),t,y(:,7),'linewidth',1.5)%Efetua a plotagem do
acetaminofeno e seus grupos de intermediários.
```

```
xlabel('Tempo(min)');%Determinação da legenda do eixo X.
ylabel('Concentração (mmol.L-1)');%Determinação da legenda do eixo Y.
```

```
legend('Fe2+','H2O2','Fe3+','R','ACT','ACT1','ACT2','CO2','O2');%Legendas
aplicadas as espécies presentes no sistema.
%legend('R','ACT1');%Legendas aplicadas a espécies químicas de menor
concentração (R e ACT1).
%legend('Fe2+','Fe3+');%Legendas aplicadas a espécies químicas de menor
concentração (Fe2+ e Fe3+).
%legend('ACT','ACT1','ACT2');%Legendas aplicadas ao acetaminofeno e
seus grupos de intermediários.
```

```
grid on %Determina a presença de grade para melhorar a visualização no
gráfico.
```



```
function dydt= ysdot(t,y) % Função para a simulação do sistema dinâmico.
```

```
    %%T=22°C          %Temperatura 1
```

```
    %k1 = 1.14*(10^1); %Constante de velocidade 1
```

```
    %k2 = 1.20*(10^-4); %Constante de velocidade 2
```

```
    %k3 = 2.86*(10^6); %Constante de velocidade 3
```

```
    %k4 = 7.21*(10^4); %Constante de velocidade 4
```

```
    %k5 = 8.59*(10^6); %Constante de velocidade 5
```

```
    %k6 = 1.95*(10^3); %Constante de velocidade 6
```

```
    %T=30°C          %Temperatura 2
```

```
    k1=2.77*(10^1); %Constante de velocidade 1
```

```
    k2=7.20*(10^-4); %Constante de velocidade 2
```

```
    k3=2.89*(10^6); %Constante de velocidade 3
```

```
    k4=7.18*(10^4); %Constante de velocidade 4
```

```
    k5=8.66*(10^6); %Constante de velocidade 5
```

```
    k6=2.53*(10^3); %Constante de velocidade 6
```

```
dydt= [
```

```
    k2*y(3)*y(2)-k1*y(1)*y(2);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de Fe2+
```

```
    k1*y(1)*y(2)-k2*y(3)*y(2);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de Fe3+
```

```
    k1*y(1)*y(2)-k2*y(3)*y(2);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de H2O2
```

```
    k1*y(1)*y(2)+k2*y(3)*y(2)-k3*(y(4)^2)-k4*y(4)*y(5)-k5*y(4)*y(6)-k6*y(4)*y(7);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de R
```

```
    -k4*y(4)*y(5);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de ACT
```

```
    k4*y(4)*y(5)-k5*y(4)*y(6);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de ACTX1
```

```
    k5*y(4)*y(6)-k6*y(4)*y(7);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de ACTX2
```

```
    k5*y(4)*y(6)+k6*y(4)*y(7);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de O2
```

```
    k3*(y(4)^2);
```

```
%Vetor para cálculo da concentração de CO2
```

```
    ]
```

```
end
```